

На правах рукописи

ШИХОВА Вера Анатольевна

**ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ  
И ЭВОЛЮЦИЯ НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР  
В МОНОКРИСТАЛЛАХ РЕЛАКСОРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ  
НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ И ЦИНКО-НИОБАТА СВИНЦА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики и в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького».

Научный руководитель –	доктор физико-математических наук, профессор Шур Владимир Яковлевич
Официальные оппоненты –	доктор физико-математических наук, профессор Важенин Владимир Александрович
	доктор физико-математических наук, профессор Раевский Игорь Павлович
Ведущая организация –	ГОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет»

Защита состоится 13 октября 2011 г. в 17 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» (620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Автореферат разослан «    » сентября 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физ.-мат. наук,  
с. н. с.

Н.В. Кудреватых

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом, демонстрирующие аномально сильную частотную зависимость диэлектрической проницаемости, называют релаксорными сегнетоэлектриками (релаксорами). Несмотря на то, что первые работы, посвященные исследованию этих материалов, были опубликованы в середине прошлого столетия Г.А. Смоленским с сотрудниками [1], их интенсивное изучение продолжается и в настоящее время.

В рамках бурно развивающейся физики неупорядоченных конденсированных сред разрабатываются модельные представления о фазовых переходах и природе уникальных свойств релаксоров. Существует несколько теоретических моделей для описания релаксорного поведения [2], но до сих пор не сформировано единого подхода.

Существование в релаксорах в широком температурном диапазоне гетерофазного состояния приводит к аномально высоким значениям восприимчивостей (диэлектрической, электрооптической, пьезоэлектрической и др.). Благодаря этим уникальным свойствам релаксоры находят широкое практическое применение в различных областях приборостроения: для изготовления устройств ультразвуковой локации, медицинских диагностических приборов, компонент систем высокоточного позиционирования и высокочувствительных датчиков, а также используются в оптоэлектронике, нелинейной оптике и голографии.

Таким образом, комплексное исследование релаксорных сегнетоэлектриков актуально как для решения фундаментальных проблем физики твердого тела, так и для практических применений.

В настоящее время рассматривается возможность использования монокристаллов релаксорных сегнетоэлектриков с периодической доменной структурой для преобразования частоты оптического излучения в режиме квазифазового синхронизма, генерации второй гармоники и оптического параметрического усиления [3]. Для создания кристаллов с регулярной доменной структурой необходимо глубокое понимание особенностей кинетики доменов в процессе переключения поляризации. Несмотря на то, что исследованию релаксоров ниобата бария-стронция (SBN) и цинко-ниобата свинца (PZN) посвящено большое количество публикаций, эволюция доменной структуры в релаксорах до сих пор слабо изучена.

**Целью работы** является исследование особенностей переключения поляризации и эволюции микро- и нанодоменных структур, а также температурных и частотных зависимостей диэлектрических свойств в монокристаллах релаксорных сегнетоэлектриков ниобата бария-стронция и цинко-ниобата свинца.

Для реализации цели были сформулированы следующие основные **задачи**:

1. Исследовать температурные и частотные зависимости диэлектрических свойств монокристаллов SBN различных составов и легированных церием и хромом, а также монокристаллов PZN, легированных титанатом свинца.
2. Исследовать особенности формы петель диэлектрического гистерезиса в температурном диапазоне существования релаксорной фазы в монокристаллах SBN и PZN.

3. Методами компьютерного моделирования изучить особенности переключения поляризации в одноосном релаксорном сегнетоэлектрике.
4. Исследовать особенности кинетики доменной структуры в монокристаллах SBN с использованием поляризационной оптической микроскопии.
5. Визуализировать с высоким пространственным разрешением исходную доменную структуру, формирующуюся в монокристаллах SBN в сегнетоэлектрической фазе после термической деполяризации, и определить ее средний период и фрактальную размерность.
6. С использованием сканирующей зондовой микроскопии и лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния исследовать доменные структуры, формирующиеся в монодоменизированных монокристаллах SBN при переключении в однородном электрическом поле.

### **Объекты исследования.**

Переключение поляризации, диэлектрические свойства и эволюция микро- и нанодоменных структур исследовались в монокристаллах одноосного релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  различных составов ( $x = 0,45; 0,61; 0,75$ ), как чистого, так и легированного церием и хромом, а также в монокристаллах многоосного релаксорного сегнетоэлектрика цинко-ниобата свинца, легированного титанатом свинца  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3:x\text{PbTiO}_3$ ,  $x = 4,5$  и  $8 \%$ .

### **Научная новизна** работы заключается в следующем:

- Разработаны и использованы оригинальные методы определения характерных температур образования релаксорной фазы из анализа температурного гистерезиса, температурной зависимости диэлектрического вклада доменных стенок и частотной дисперсии диэлектрической проницаемости.
- Экспериментально обнаружено изменение формы тока переключения и петли гистерезиса в температурном диапазоне существования релаксорной фазы в монокристаллах SBN и PZN:PT, которое отнесено за счет влияния деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами, локализованными на границах неполярных включений.
- Результаты компьютерного моделирования подтвердили механизм удвоения петли гистерезиса за счет деполяризующих полей, возникающих на фазовых границах.
- Показано, что после термической деполяризации во всех исследованных монокристаллах SBN формируются самоподобные нанодоменные структуры, представляющие собой фрактальные трехмерные лабиринты со средним периодом от 100 до 200 нм.
- Выявлены основные стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации в монокристаллах SBN в сегнетоэлектрической фазе: 1) образование и рост изолированных доменов, 2) слияние растущих доменов, и 3) рост макроскопических доменных структур.
- Разработан и успешно апробирован метод измерения локального оптического тока переключения, позволивший определить пространственную неоднородность переключения с помощью анализа локальных изменений оптиче-

ского контраста, вызванных изменениями коэффициента преломления под действием поля, создаваемого доменами с заряженными стенками.

- Методами визуализации доменов с высоким пространственным разрешением в монокристаллах SBN обнаружен новый эффект – формирование и рост ансамблей изолированных клиновидных нанодоменов при переключении из монодоменного состояния в однородном электрическом поле.

### **Практическая значимость.**

Разработанные методы измерения локальных параметров переключения (оптического тока) могут быть использованы для контроля пространственной однородности монокристаллов релаксорных сегнетоэлектриков. Новая методика визуализации доменной структуры в объеме кристалла SBN с использованием сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния исключительно важна для измерения параметров создаваемых микро- и нанодоменных структур. Полученные результаты создают основы для развития доменной инженерии, направленной, в частности, на изготовление монокристаллов релаксорных сегнетоэлектриков с микронными и субмикронными периодическими доменными структурами для устройств нелинейной оптики.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением современного и надежного аттестованного оборудования, надежной статистикой проведенных экспериментов, применением современных и независимых методов обработки данных, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность проведенного компьютерного моделирования подтверждается использованием современного программного обеспечения, обоснованностью принятых допущений, согласованностью с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов.

### **Основные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Методы определения диапазона существования релаксорной фазы из анализа температурного гистерезиса, температурной зависимости вклада доменных стенок и дисперсии диэлектрической проницаемости.
2. Механизм влияния неполярных включений на форму тока переключения и петли гистерезиса в температурном диапазоне существования релаксорной фазы в монокристаллах SBN и PZN:PT, подтвержденный результатами компьютерного моделирования.
3. Формирование в SBN в результате термической деполяризации самоподобной нанодоменной структуры в виде трехмерного лабиринта.
4. Основные стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации в монокристаллах SBN.
5. Оригинальный метод измерения локального оптического тока переключения, позволивший измерить пространственную неоднородность переключения с помощью анализа локальных изменений оптического контраста.
6. Новый эффект – формирование и рост ансамблей изолированных клиновидных нанодоменов при переключении из монодоменного состояния в однородном электрическом поле в монокристаллах SBN.

**Апробация работы.** Основные результаты были представлены на 20 российских и международных конференциях и симпозиумах: XVII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (26-30.06.2005, Пенза), Int. Symposium «Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics» (15-19.11.2005, Ekaterinburg), X, XI и XII областных конкурсах научных работ студентов Свердловской области «Научный олимп» (2006, 2007, 2008, Екатеринбург), 8<sup>th</sup> Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (15-19.05.2006, Tsukuba, Japan), 9<sup>th</sup> Int. Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures (26-30.06.2006, Dresden, Germany), Second Int. Symposium «Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics» (22-26.08.2007, Ekaterinburg), 11<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity (3-7.09.2007, Bled, Slovenia), XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (12-14.06.2008, Санкт-Петербург), 9<sup>th</sup> Russian-CIS-Baltic-Japan Symposium on Ferroelectricity (15-19.06.2008, Vilnius, Lithuania), 12<sup>th</sup> Int. Meeting on Ferroelectricity and 18<sup>th</sup> IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics (23-27.08.2009, Xi'an, China), Third Int. Symposium «Micro- and Nano-scale Domain Structuring in Ferroelectrics» (13-18, 2009, Ekaterinburg), 6<sup>th</sup> Int. Seminar On Ferroelastics Physics (22-25.11.2009, Voronezh), 10<sup>th</sup> Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, (20-25.06.2010, Yokohama, Japan), 19<sup>th</sup> Int. Symposium on the Applications of Ferroelectrics and the 10<sup>th</sup> European Conference on the Applications of Polar Dielectrics (9-12.08.2010, Edinburgh, UK), 10<sup>th</sup> Int. Symposium on Ferroic Domains (20-24.09.2010, Prague, Czech Republic), XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (20-23.06.2011, Москва), The 12<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity (26.06.-2.07.2011, Bordeaux, France), The 20<sup>th</sup> IEEE Int. Symposium on Applications of Ferroelectrics and The Int. Symposium on Piezoresponse Force Microscopy & Nanoscale Phenomena in Polar Materials (24-27.07.2011, Vancouver, Canada).

**Публикации и личный вклад автора.** Основные результаты исследований опубликованы в 28 печатных работах, из них 4 статьи в реферируемых печатных изданиях и 24 тезиса Российских и международных конференций. Диссертационная работа выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ ФПМ Уральского государственного университета им. А.М. Горького в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке Федерального Агентства по образованию (гос. контракт П870, гр. РНП 2.1.1.8272), Федерального Агентства по науке и инновациям (гос. контракты №. 02.740.11.0171 и № 02.552.11.7069), РФФИ (гр. 08-02-90434-Укр\_а, гр. 08-02-99082-р\_офи, гр. 10-02-00627-а), Минобразования РФ (гр. РНП 2.2.2.3.2155/УЗ-Р-05-14, гр. РНП 2.2.2.3.10021/ У4-Р-05-18, единый заказ-наряд №2.6.2/1).

Все основные результаты работы были получены лично автором или при его активном участии. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем профессором В.Я. Шуром. Экспериментальные исследования диэлектрических свойств, температурной эволюции петель гистерезиса, переключения поляризации с визуализацией доменной структуры проводились автором лично. Анализ петель гистерезиса проводился совместно с м.н.с. О.В. Якутовой. Анализ токов переключения проводился совместно с с.н.с. Е.В. Николаевой и с.н.с. Д.К. Кузнецовым. Исследование доменных структур с помощью сканирующей зондовой микроскопии про-

водилось совместно с м.н.с. А.В. Иевлевым. Визуализация доменных структур сканирующей лазерной конфокальной микроскопией комбинационного рассеяния проводилась совместно с н.с. П.С. Зеленовским. Публикации были подготовлены совместно с научным руководителем В.Я. Шуром, с.н.с. Е.Л. Румянцевым и зав. сектором Д.В. Пелеговым. Соавторы публикаций Л.И. Ивлева, J. Dec и T. Granzow предоставили монокристаллы SBN.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 176 страниц, включая 82 рисунка, 9 таблиц, список условных обозначений и библиографию из 143 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, определен объект исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

**Первая глава** является обзорной. В ней рассмотрены основные физические свойства релаксорных сегнетоэлектриков и приведены основные модели, используемые для описания релаксорного поведения. Приведен обзор современных представлений об эволюции доменной структуры в электрическом поле, а также подробно рассмотрены основные методы исследования кинетики доменной структуры. Описаны основные свойства монокристаллов ниобата бария-стронция и цинко-ниобата свинца.

Релаксоры обладают: (1) сильной частотной зависимостью температуры размытого максимума диэлектрической проницаемости, (2) нанодоменной структурой, образующейся в сегнетоэлектрической фазе при охлаждении без приложения поля, (3) пространственной неоднородностью химического состава на наноуровне («химическими нанодоменами») [2,4].

При рассмотрении кинетики доменной структуры особое внимание уделено формированию нанодоменных структур при «дискретном переключении», которое реализуется в сильнонеравновесных условиях переключения при неэффективном экранировании деполяризующих полей [5]. В этом случае полностью подавлено боковое движение доменных стенок, и рост доменов происходит только за счет эволюции квазирегулярных ансамблей изолированных нанодоменов, упорядоченных благодаря эффекту коррелированного зародышеобразования [5].

Методы исследования эволюции доменной структуры разделены на 3 группы:

**1. Измерение интегральных характеристик:** петель гистерезиса, тока и заряда переключения, пиросигнала, пьезосигнала и рассеяния света. Основными достоинствами методов является возможность исследования быстрого переключения поляризации и применимость к большинству сегнетоэлектриков. Однако интерпретация результатов требует привлечения модельных представлений.

**2. Визуализация статической доменной структуры** с помощью атомно-силовой микроскопии, силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика, опти-

ческой микроскопии, сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии. Методы обладают высоким пространственным разрешением, но не применимы для изучения кинетики доменной структуры непосредственно в процессе переключения.

**3. Визуализация кинетики доменной структуры** с помощью поляризационной оптической микроскопии позволяет наблюдать кинетику доменов непосредственно в процессе переключения, но со сравнительно невысоким пространственным разрешением.

**Вторая глава** является методической и содержит параметры исследуемых образцов, описание экспериментальных установок и методик измерений.

Исследовались монокристаллы ниобата бария-стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , разного состава ( $x = 0,45; 0,61; 0,75$ ), как нелегированные ( $\text{SBN}_x$ ), так и легированные церием и хромом ( $\text{SBN}_x:\text{yCe}$ ,  $\text{SBN}_x:\text{yCr}$ ), где  $y$  – степень легирования (at.%). Исследуемые образцы представляли собой пластины толщиной от 500 до 1330 мкм, вырезанные перпендикулярно полярной оси. Полярные грани были отполированы до оптического качества. Кроме того, исследовались монокристаллы цинко-ниобата свинца, легированные титанатом свинца  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3:\text{xPbTiO}_3$  со степенью легирования  $x = 4,5$  и 8 % ( $\text{PZN}:\text{xPT}$ ). Пластины толщиной от 200 до 350 мкм были вырезаны перпендикулярно оси [001].

Для измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости и петель гистерезиса использовались электроды: из оксидов индия и олова  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , полученные методом ионно-плазменного распыления в высокочастотном поле, и золотые, нанесенные с помощью термического испарения. Для переключения поляризации при комнатной температуре с одновременной визуализацией доменной структуры использовались электроды на основе жидкого электролита (водного раствора  $\text{LiCl}$ ).

Все исследуемые образцы перед измерениями подвергались обработке, включающей нагрев выше температуры максимума диэлектрической проницаемости  $T_m$  и охлаждение. Использовались: термическая деполяризация (ТДП) – охлаждение без поля, и термическая поляризация (ТП) – охлаждение в постоянном поле.

Для измерения частотной зависимости диэлектрической проницаемости использовался Измеритель Анализатор Импеданса 2В-1 (Москва).

Для измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости и петель диэлектрического гистерезиса использовался термостатик Linkam THMS-600 (Великобритания) с термоконтроллером CI94, позволяющий изменять температуру от - 196 до 600°C с точностью 0,1°C со скоростью до 130°C/мин.

Для исследования кинетики доменной структуры использовалась экспериментальная установка, состоящая из поляризационного оптического микроскопа LMA10 CARL ZEISS, высоковольтного усилителя TREK 20/20C, измерительного блока, цифровой камеры FastCamera13 FastVision с разрешением 1024×1000 и частотой до 400 Гц, ЦАП-АЦП платы PCI-6251 National Instruments и персонального компьютера. Установка позволяла одновременно регистрировать последовательность мгновенных доменных конфигураций и токи переключения, измеренные по модифицированной схеме Мерца [6]. Петли гистерезиса измерялись при приложении треугольных импульсов поля частотой от 0,1 до 1 Гц.



Визуализация статической доменной структуры производилась методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) с помощью зондовой нанолaborатории NTEGRA Aura HT-МДТ при приложении модулирующего напряжения амплитудой 5 - 15 В и частотой 12,5 - 17,4 кГц.

Для визуализации доменной структуры в объеме кристалла использовалась сканирующая лазерная конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (СЛКМ-КР), реализованная с помощью зондовой нанолaborатории NTEGRA Spectra HT-МДТ. Метод основан на регистрации изменений спектров комбинационного рассеяния, индуцированных искажением кристаллической решетки вблизи доменных стенок, которые вызваны неоднородным электрическим полем [7].

Для выявления статической доменной структуры использовалось также селективное химическое травление концентрированной плавиковой кислотой (HF) в течение 10 минут при комнатной температуре. Образовавшийся рельеф поверхности измерялся методом контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ).

**Третья глава** посвящена исследованию диэлектрических свойств и определению температурного диапазона существования релаксорной фазы для монокристаллов SBN и PZN:PT.

Эксперименты показали, что в SBN при повышении концентрации Sr, и при легировании Се и Сг максимум диэлектрической проницаемости ( $T_m$ ) смещается в область низких температур (Табл. 1), что соответствует литературным данным [8,9]. Причем эффект легирования существенно более выражен, чем изменение соотношения Sr/Ba. Так повышение содержания Sr на 14 at.% и легирование 1-2 at.% Се приводят к одинаковому снижению  $T_m$ .

Для определения диапазона существования релаксорной фазы в SBN было использовано четыре метода:

1. **Отклонение от закона Кюри-Вейсса.** Во всех исследованных образцах наблюдалась линейная зависимость  $1/\varepsilon'(T)$  в области низких и высоких температур (области 1 и 3 на Рис. 1), что свидетельствует о существовании сегнетоэлектрического упорядочения. Вблизи  $T_m$  (область 2 на Рис. 1) закон Кюри-Вейсса не выполняется. Предполагалось, что температура, при которой при нагреве перестает выполняться линейная зависимость  $1/\varepsilon'(T)$  соответствует переходу из сегнетоэлектрического состояния в релаксорное (температура заморозки  $T_f^I$ ), а температура, при которой зависимость  $1/\varepsilon'(T)$  снова становится линейной – переходу в параэлектрическое состояние (температура Бернса  $T_B^I$ ). Полученные значения приведены в Таблице 1.

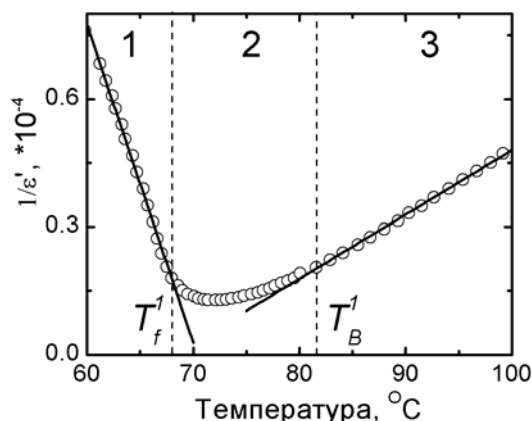


Рис 1. Линейная аппроксимация  $1/\varepsilon'(T)$  (закон Кюри-Вейсса). Нагрев после ТДП.  $f = 10$  Гц. SBN61:0,009Ce.

2. **Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости  $\Delta\varepsilon'_f$**  характеризовалась разностью значений  $\varepsilon'(T)$ , измеренных на минимальной и максимальной частотах (10 Гц и 10 кГц) (Рис. 2). Предполагалось, что частотная дисперсия обусловлена колебанием фазовых границ. Для разделения вклада границ изолированных нанообластей и кластеров зависимость  $\Delta\varepsilon'_f(T)$  была аппроксимирована

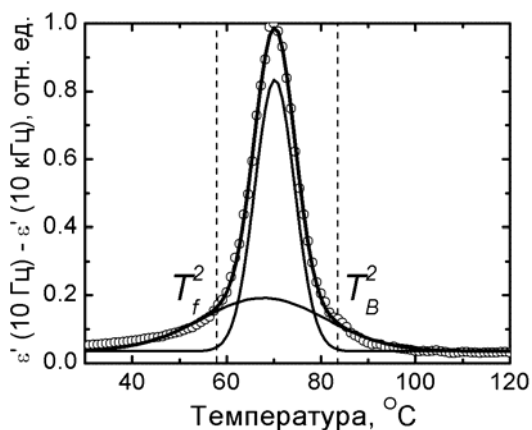


Рис 2. Разность  $\varepsilon'(T)$  на частотах 10 Гц и 10 кГц. Охлаждение. SBN61:0,009Ce.

проницаемости соответствует максимальной площади фазовых границ. При дальнейшем охлаждении лабиринт распадается и уменьшается площадь фазовых границ, а при  $T < T_f^2$  остаются только изолированные неполярные области.

3. **Температурная зависимость вклада доменных стенок  $\Delta\varepsilon'_{dw}$**  характеризуется различием диэлектрических проницаемостей, измеренных при нагреве после ТДП и ТП. При температурах ниже  $T_f^3$  для всех исследованных составов  $\Delta\varepsilon'_{dw}$  монотонно увеличивалась при нагреве (Рис. 3 а, б). Этот эффект можно отнести за счет вклада доменных стенок. Экспериментально показано, что после ТДП в SBN существует трехмерный самоподобный нанодоменный лабиринт с большой концентрацией заряженных доменных стенок [10], которые дают существенный вклад в диэлектрический отклик. Напротив, после ТП доменная структура состоит из крупных доменов с малой концентрацией доменных стенок. Увеличение подвижности доменных стенок при нагреве за счет уменьшения деполяризующего поля приводит к росту  $\Delta\varepsilon'_{dw}$ . При определенной температуре доменный вклад достигает максимума и при дальнейшем нагреве резко уменьшается. Такое поведение можно объяснить, основываясь на том, что в релаксорных сегнетоэлектриках при переходе из полярного состояния в гетерофазное, образуется сегнетоэлектрическая полидоменная матрица с изолированными нанометровыми включениями неполярной фазы [11]. При этом на фазовых границах неполярных включений возникают связанные заряды, создающие деполяризующие поля. В образцах после ТП эти поля приводят к частичному переключению поляризации вблизи неполярных включений и к распаду крупных доменов. В результате, как и после ТДП, формируется нанодоменная структура с заряженными доменными стенками и  $\Delta\varepsilon'_{dw}$  уменьшает-

**Таблица 1. Температуры, ограничивающие диапазон существования релаксорной фазы, для монокристаллов SBN.**

Кристалл	Нагрев после ТДП $f = 1$ кГц	Анализ отклонения $1/\varepsilon'$ от линейной		Частотная дисперсия		Нагрев после ТДП и ТП	Нагрев и охлаждение
	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	$T_B, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	$T_B, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$	$T_f, ^\circ\text{C}$
SBN75	38	18	54	16	53	15	18
SBN61	79	72	85	66	84	68	70
SBN61:0,009Ce	74	66	79	58	83	68	66
SBN61:0,22Ce	82	70	93	66	95	64	68
SBN61:1,4Ce	35	17	45	14	48	21	20
SBN42,5:0,015Cr	74	70	93	68	83	66	71

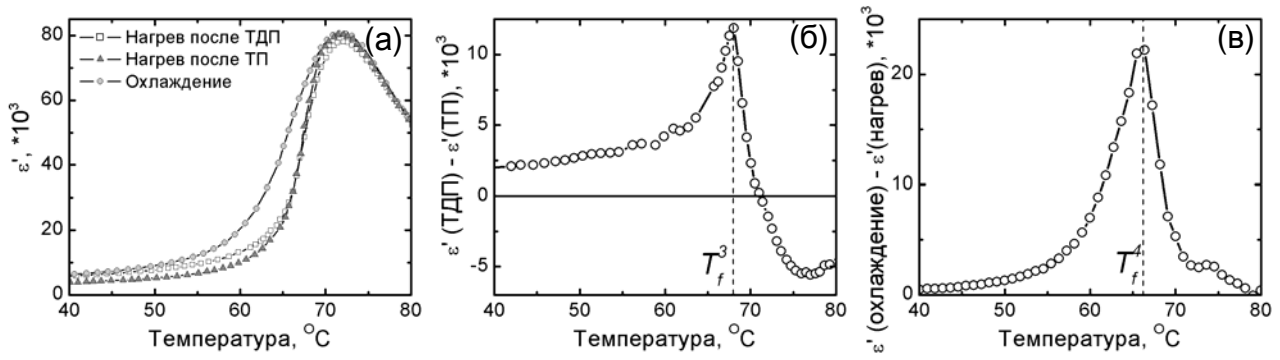


Рис. 3. (а) Температурная зависимость  $\epsilon'$  при нагреве после ТДП и ТП и при охлаждении. (б) Разность значений  $\epsilon'$  при нагреве после ТДП и ТП. (в) Температурный гистерезис  $\epsilon'$ . SBN61:0,009Ce.  $f = 10$  Гц.

ся. Температура максимума доменного вклада  $T_f^3$ , соответствующая началу распада монодоменного состояния, незначительно превышает истинную  $T_f$  (Табл. 1). При дальнейшем нагреве  $\epsilon'$  после ТП становится больше, чем после ТДП. Эта особенность обусловлена более высокой подвижностью «свежих» доменных стенок, образовавшихся в результате распада крупных доменов, по сравнению с подвижностью заэкранированных доменных стенок, образовавшихся после ТДП.

4. **Температурный гистерезис  $\Delta\epsilon'_h(T)$**  характеризуется различием диэлектрической проницаемости для охлаждения и нагрева после ТДП (Рис. 3 а, в). При низких температурах  $\epsilon'$  при охлаждении и нагреве совпадает, поскольку мала подвижность доменных стенок. При увеличении температуры возрастает вклад доменных стенок и появляется гистерезис. При охлаждении  $\epsilon'$  больше, чем при нагреве, что вызвано большей подвижностью доменных стенок, образовавшихся при охлаждении по сравнению с подвижностью заэкранированных стенок, образовавшихся при ТДП. Гистерезис обусловлен экранированием доменных стенок при низких температурах (ниже  $T_f^4$ ). В этом случае, максимум разности  $\epsilon'(T)$  для охлаждения и нагрева после ТДП ( $T_f^4$ ) соответствует прекращению быстрого роста полярной фазы – несколько выше истинной  $T_f$ .

Значения температур замерзания ( $T_f$ ) и Бернса ( $T_B$ ), определенные с помощью всех описанных методов, близки по величине (Табл. 1).

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости была измерена также для PZN:4,5PT и PZN:8PT. В них наблюдается дополнительный низкотемпературный не зависящий от частоты максимум  $\epsilon'(T)$  при температуре  $T_{LTM}$ , который более выражен для нагрева после ТП (Рис. 4).

Методом дифракции синхротронного излучения высокого разрешения, ранее было показано, что в PZN:PT имеется пять температурных диапазонов существования фазы и смесей фаз [12-13]: 1) полярная ромбоэдрическая фаза (моноклинная фаза для PZN:8PT [12]); 2) смесь полярных ромбоэдрической и тетрагональной фаз; 3) полярная тетрагональная фаза; 4) смесь полярной тетрагональной и неполярной кубической фаз, соответствующая релаксорному состоянию; 5) неполярная кубическая фаза.

Тогда  $T_{LTM}$  соответствует появлению тетраго-

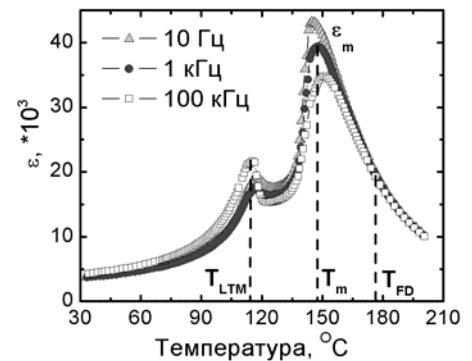


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для разных частот. Нагрев после ТП. PZN:4,5PT.

нальной фазы, а высокотемпературный максимум  $T_m$  – формированию смеси полярной тетрагональной и неполярной кубической фаз. Температура Бернса, соответствующая переходу из полярной тетрагональной фазы в неполярную кубическую, была определена, как температура верхней границы диапазона существования частотной дисперсии диэлектрической проницаемости ( $T_{FD}$ ). Значения  $T_m$  и  $T_{FD}$ , полученные при нагреве после ТДП, близки к результатам, наблюдавшимся при нагреве после ТП, в то время как  $T_{LTM}$  после ТДП заметно выше, чем после ТП (Табл. 2).

**Таблица 2. Характерные температуры для монокристаллов PZN:PT.**

Состав	Диэлектрические измерения				Переключение поляризации	
	$T_{LTM}$ для нагрева после ТП, °C	$T_{LTM}$ для нагрева после ТДП, °C	$T_m$ , °C $f = 1$ кГц	$T_{FD}$ , °C	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C
PZN:4,5PT	117	126	148	166	116	135
PZN:8PT	84	93	157	176	79	120

Дополнительно были измерены частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости SBN и PZN:4,5PT для различных температур и построены диаграммы Коул-Коула (зависимости  $\varepsilon''(\varepsilon')$ ), которые в исследованном температурном диапазоне имеют эллиптическую форму (Рис. 5 а). Из аппроксимации зависимости  $\varepsilon''(\varepsilon')$  уравнением Коула-Коула для разных температур были найдены значения  $\varepsilon'$  и частоты  $f_m$ , при которых  $\varepsilon''$  имеет максимум. Из соотношения  $2\pi f_m \tau = 1$  для этих частот были найдены времена релаксации  $\tau$  (Рис. 5 б, в). В SBN и PZN:4,5PT максимумы температурной зависимости  $\tau$  наблюдаются при несколько меньших температурах, чем  $T_m$ .

**В четвертой главе** представлены результаты измерения температурной эволюции петель диэлектрического гистерезиса SBN75 и PZN:PT, и результаты компьютерного моделирования переключения поляризации в релаксорной фазе.

Было обнаружено, что в определенном температурном диапазоне наблюдаются «двойные» петли гистерезиса (Рис. 6 а). Подобная форма петель характерна для антисегнетоэлектриков, сегнетоэлектриков с областями, в которых различается знак связанного внутреннего поля [14], и релаксорной PLZT керамики [15].

Температура образования «двойной» петли гистерезиса  $T_l$  определялась из измерений полевой зависимости тока переключения  $j(E)$  при разных температурах. Для каждой ветви «двойной» петли наблюдалось по два максимума тока (Рис. 6 б).

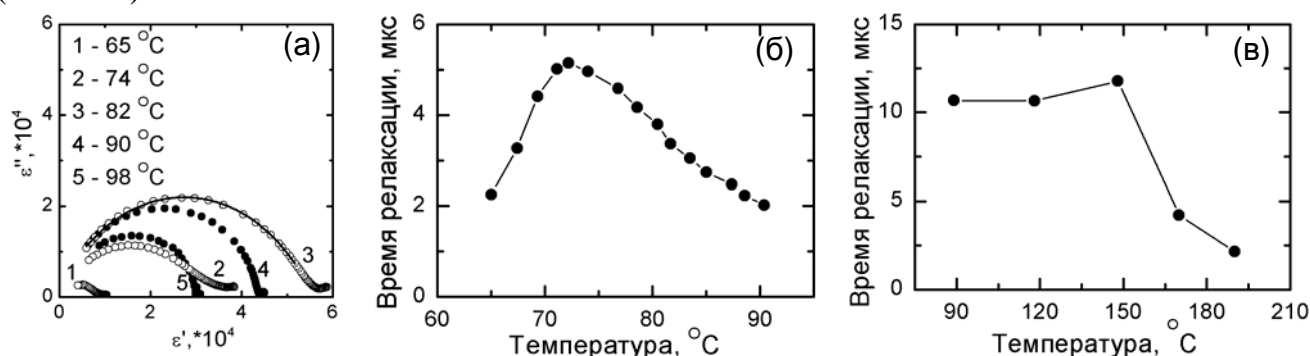


Рис. 5. (а) Диаграммы Коул-Коула для SBN61 при разных температурах. Температурная зависимость времени релаксации для (б) SBN61 и (в) PZN:4,5PT.

Для анализа результатов использовался квазистатистический подход Прейсаха [16], согласно которому полевая зависимость тока переключения определяется функцией распределения локальных пороговых полей, и измеряемый сигнал представляет собой сумму вкладов всех переключаемых областей. Переключение области происходит, когда приложенное поле достигает локальной величины порогового поля.

Следует отметить, что подобная зависимость тока переключения наблюдается и при переключении сегнетоэлектриков в заэкранированном полидоменном состоянии с разным знаком внутреннего поля смещения ( $E_b$ ) в разных доменах [16]. Тогда первый пик тока соответствует переключению в областях с  $E_b$ , облегчающим переключение, а второй пик – в областях с  $E_b$ , затрудняющим переключение. Направление  $E_b$  не зависит от направления спонтанной поляризации, поэтому для разных ветвей петли гистерезиса изменяется последовательность переключения областей (Рис. 7 а). В наших экспериментах последовательность переключения не изменяется (Рис. 7 б), что обусловлено тем, что в релаксорах переключение облегчается деполяризующими полями ( $E_{dep}$ ), создаваемыми связанными зарядами, локализованными на фазовых границах. При изменении направления спонтанной поляризации изменяется знак  $E_{dep}$  и последовательность переключения для разных ветвей петли гистерезиса остается неизменной. При этом всегда в первую очередь переключаются области, расположенные вблизи неполярных включений (Рис. 7 б). Таким образом, можно выделить два вклада в ток переключения: первый – соответствует переключению поляризации в областях, расположенных вблизи фазовых границ (Рис. 7 б, переход 1-2, 3-4), а второй – переключению вдали от фазовых границ (Рис. 7 б, переход 2-3, 4-1).

Полевая зависимость тока переключения при  $T > T_I$  была аппроксимирована суммой двух Гауссианов (Рис. 8), а для  $T < T_I$  одним

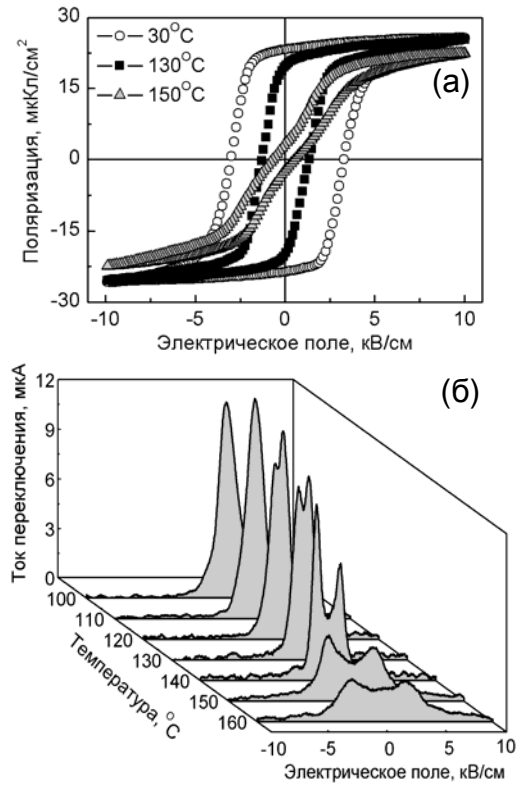


Рис. 6. (а) Типичные петли гистерезиса и (б) полевая зависимость тока переключения (прямое переключение) при разных температурах. PZN:4,5PT. Частота 0,1 Гц.

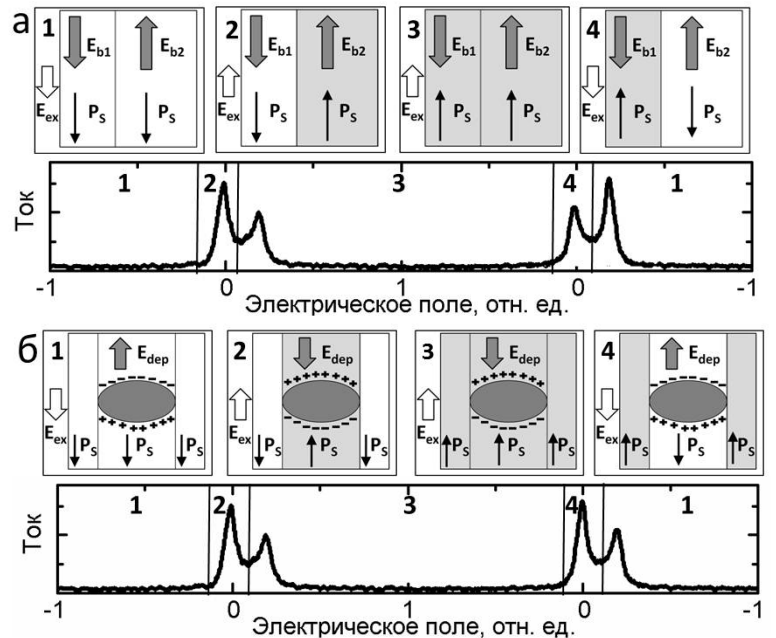


Рис. 7. Полевая зависимость тока переключения: (а) для сегнетоэлектрика с неоднородным распределением внутреннего поля смещения  $E_b$ , (б) для релаксора с деполяризующим полем  $E_{dep}$ , созданным зарядами на границах неполярных включений. Светло-серые и белые области – домены. Темно-серые эллипсы – неполярные включения.

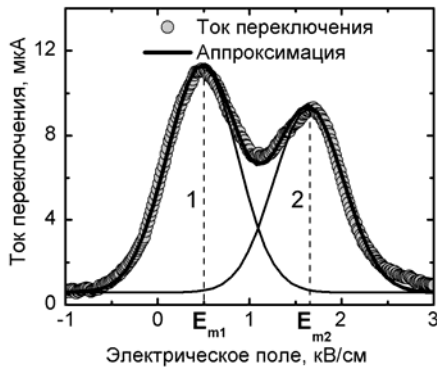


Рис. 8. Аппроксимация полевой зависимости тока переключения. Частота 0,1 Гц.  $T = 135^\circ\text{C}$ .

Гауссианом. Аппроксимация токов переключения, измеренных при разных температурах, позволила получить температурную зависимость усредненных локальных коэрцитивных полей ( $E_{m1}$ ,  $E_{m2}$ ), которые соответствуют положению максимумов токов переключения, а также их разности равной деполяризующему полю  $E_{dep} = E_{m2} - E_{m1}$  (Рис. 9).

Для SBN рост  $E_{dep}$  при  $T > T_1$  обусловлен увеличением доли неполярных включений (Рис. 9 а). Таким образом,  $T_1$  была рассмотрена как температура перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние. Следует отметить, что полученное значение

( $18^\circ\text{C}$  для SBN75) согласуется с результатами, полученными при анализе температурной и частотной зависимостей  $\epsilon'$  (Табл. 1).

Для PZN:PT существуют две характеристические температуры –  $T_1$  и  $T_2$  (Рис. 9 б, в). При этом  $T_1$  (температура появления  $E_{dep}$ ) при нагреве после ТП соответствует температуре появления тетрагональной фазы  $T_{LTM}$ . Появление двойных петель в температурном диапазоне сосуществования полярных ромбоэдрической и тетрагональной фаз в PZN:PT можно объяснить влиянием  $E_{dep}$ , которое возникает за счет скачка величины спонтанной поляризации на межфазных границах. Значительное возрастание  $E_{dep}$  при нагреве выше  $T_2$  обусловлено ростом неполярных включений (кубической фазы).  $T_2$  была рассмотрена как температура перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние. Критические температуры, полученные для PZN:PT из анализа температурных зависимостей токов переключения и диэлектрической проницаемости, близки по величине (Табл. 2) и согласуются с результатами экспериментов по дифракции синхротронного излучения высокого разрешения [12,13].

Было проведено компьютерное моделирование процесса переключения поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках, основанное на предположении о том, что в релаксорной фазе кристалл состоит из полярных и неполярных областей.

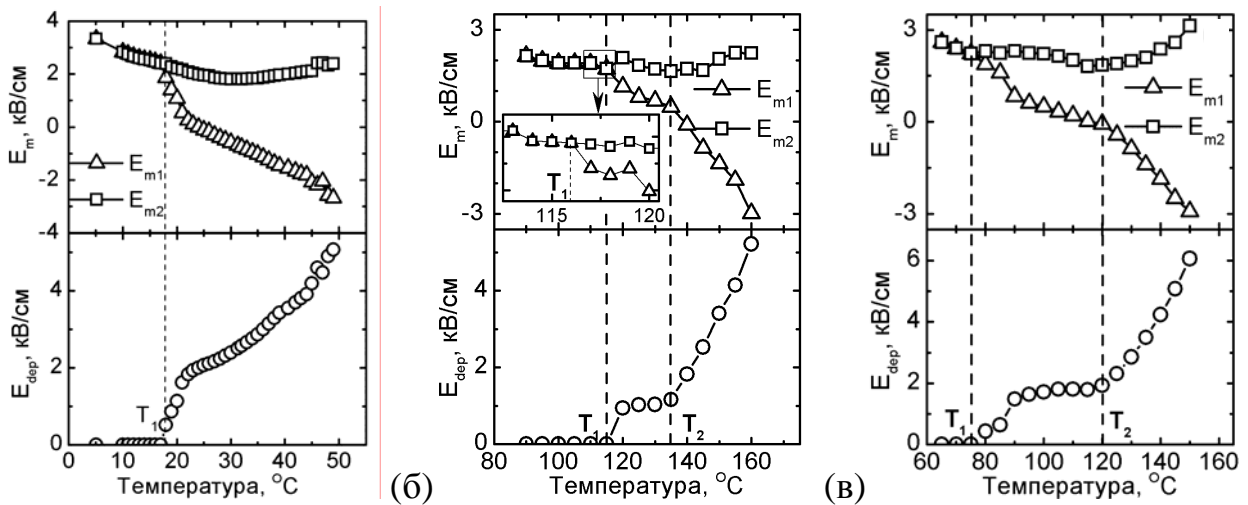


Рис. 9. Температурная зависимость усредненных локальных коэрцитивных полей ( $E_{m1}$ ,  $E_{m2}$ ) и деполяризующего поля ( $E_{dep}$ ) для (а) SBN75, (б) PZN:4,5PT, (в) PZN:8PT. На вставке –  $E_m(T)$  вблизи  $T_1$ .

Рассматривалась двумерная задача переключения поляризации в одноосном монокристалле в плоскости, параллельной полярной оси. Образец представлял собой сетку из  $M \times N$  квадратных ячеек, соответствующих химическим доменам. Каждая ячейка характеризовалась величиной и знаком поляризации. Для ячеек полярной фазы, существовало два допустимых значения:  $\pm P_s$ , а для ячеек неполярной фазы поляризация равна нулю. Доля неполярной фазы ( $P_{nf}$ ) использовалась в качестве характеристики гетерофазной структуры.

Связанные заряды на межфазной границе и заряженной доменной границе, разделяющей два противоположно ориентированных домена, рассматривались как точечные. Величина заряда на межфазной границе равна  $\pm q$ , а на заряженной доменной границе  $\pm 2q$ . Заряды формировали пространственно неоднородное  $E_{dep}$ .

Переключение поляризации происходило из однородно поляризованного состояния. Внешнее поле ( $E_{ex}$ ) увеличивалось от  $E_{exmin}$  до  $E_{exmax}$  и затем уменьшалось до  $E_{exmin}$  с заданным шагом. Переключение  $i$ -ой ячейки матрицы происходило при выполнении условия:  $E_{ex} + E_{dep\ i} \geq E_{th\ i}$ . Локальные значения пороговых полей ( $E_{th\ i}$ ) определялись из случайного распределения со средним значением  $\langle E_{th} \rangle$  и квадратичным отклонением  $\sigma$ . После каждого переключения рассчитывалось распределение заряда и  $E_{dep}$  для следующего переключения.

Компьютерное моделирование выявило «удвоение» петель гистерезиса при превышении критического значения доли неполярных включений (Рис. 10) и формирование лабиринтовых доменных структур, качественно подобных экспериментальным СМПО изображениям (см. Рис.11 и 12).

**Пятая глава** посвящена экспериментальному исследованию кинетики и статистики доменной структуры монокристаллов SBN в сегнетоэлектрической фазе.

### Исследование исходной доменной структуры

Методом СМПО при комнатной температуре производилась визуализация статической исходной доменной структуры в SBN, полученной ТДП (Рис. 12). Светлые и темные области соответствуют доменам с различным направлением спонтанной поляризации. Полученное изображение представляет собой сечение сложного квазирегулярного трехмерного самоподобного («фрактального») нанодоменного лабиринта. Следует отметить, что пьезоэлектрический

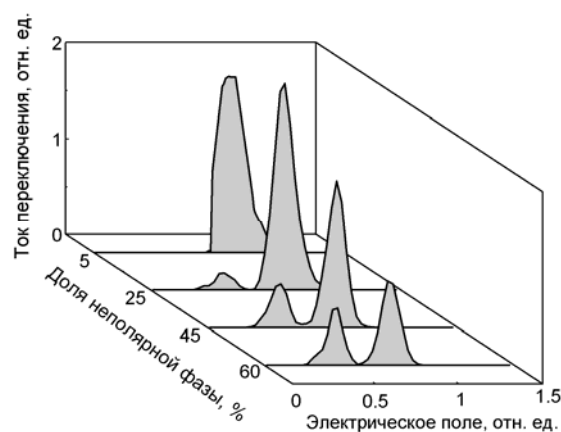


Рис. 10. Полевые зависимости тока переключения при разной доле неполярной фазы.  $E_{th} = \text{const}$ .



Рис. 11. Лабиринтовая доменная структура, полученная компьютерным моделированием.

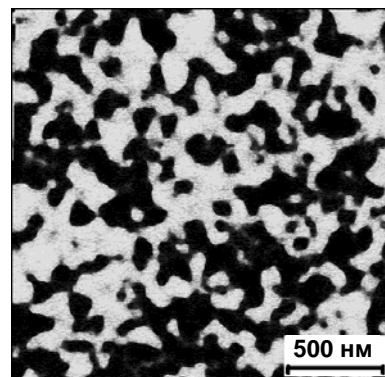


Рис. 12. СМПО изображение доменной структуры после ТДП. SBN:0,009Ce. Сигнал – фаза.

отклик обусловлен доменной структурой не только на поверхности, но и в объеме вблизи нее. Поэтому размытие границ между доменами свидетельствует о том, что доменная структура представляет собой трехмерный лабиринт.

В качестве статистических характеристик лабиринтовой структуры использовались характерный размер ( $l$ ) («период лабиринта»), определенный из положения первого максимума функции автокорреляции, и фрактальная размерность ( $D$ ), определенная методами: островов, Корчака и клеточным (box counting) [17] (Табл. 3).

**Таблица 3. Параметры исходных доменных структур SBN.**

Кристалл	SBN45	SBN61	SBN61:0,009Ce	SBN61:0,14Ce
Фрактальная размерность	2,36	2,48	2,38	2,32
Характерный размер, нм	210	95	170	130

### **Создание монодоменного состояния**

Перед исследованием кинетики доменов нами производилась монодоменизация серий из 30 - 50 прямоугольных или треугольных знакопеременных импульсов поля частотой 0,1 - 0,4 Гц и амплитудой 250 - 800 В/мм. Однородность монодоменного состояния в поверхностном слое контролировалось СМПО и измерением рельефа поверхности после химического травления методом АСМ.

### **Формирование ансамблей нанодоменов при переключении поляризации**

Для изучения кинетики доменной структуры с высоким пространственным разрешением прикладывались одиночные прямоугольные импульсы поля длительностью меньше времени полного переключения. Полученное СМПО изображение доменной структуры (Рис. 13 а) с относительно невысоким разрешением можно рассматривать как подтверждение роста «квадратных доменов» микронных размеров при переключении поляризации в SBN [18]. Однако СМПО изображения с высоким разрешением показали, что переключенные области неоднородны и представляют собой квазирегулярные структуры, состоящие из изолированных доменов нанометровых размеров – «ансамбли нанодоменов» с шероховатой границей (Рис. 13 б, в и Рис. 14 а, б). Средний диаметр изолированных нанодоменов в ансамбле изменяется от 50 до 200 нм (Рис. 14 в).

Таким образом, в SBN увеличение площади ансамбля происходит за счет «дискретного переключения», при котором вблизи его границы формируются изолированные нанодомены. Шероховатая граница области, вблизи которой образуются изолированные нанодомены, играет роль доменной стенки.

Формирование и рост ансамблей нанодоменов наблюдались ранее в сильно-неравновесных условиях переключения (при полностью неэффективном экранировании) в монокристаллах ниобата лития и стехиометрического танталата лития с поверхностным диэлектрическим слоем, полученным протонным обменом [5]. Было показано, что период структур равен толщине диэлектрического слоя. По аналогии можно предположить, что в SBN толщина естественного диэлектрического зазора составляет порядка 100 нм.

Обнаруженное уменьшение концентрации изолированных нанодоменов вдоль линии соприкосновения ансамблей («неполное слияние») (Рис. 13 б и Рис. 14 б) свидетельствует об электростатическом взаимодействии сближающихся нанодоменов с заряженными доменными стенками [5].



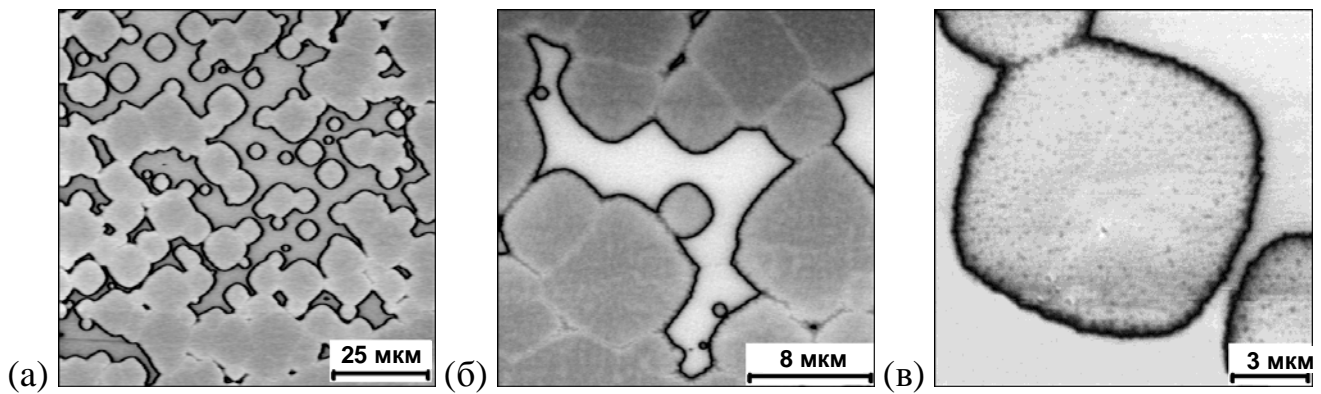


Рис. 13. СМПО изображения доменной структуры, сформированной в SBN61:0,009Ce прямоугольным импульсом поля: амплитуда 340 В/мм, длительность 300 мс. Сигнал – амплитуда.

В SBN форма нанодоменных ансамблей изменяется при увеличении размеров от «круглой» (при размерах  $< 1$  мкм) к «квадратной» с бочкообразным искажением (Рис. 13). Наблюдаемый эффект вызван изменением относительного вклада конкурирующих механизмов зародышеобразования: стохастического и детерминированного [5]. Стохастическое зародышеобразование приводит к изотропному росту «круглых» ансамблей нанодоменов, а детерминированное – к анизотропному росту «квадратных» ансамблей. Следует отметить, что наблюдающаяся «квадратная» форма ансамблей аналогична классической форме доменов в титанате бария [19] и определяется симметрией SBN в сегнетоэлектрической фазе –  $C_{4v}$ .

Визуализация доменных структур на противоположной полярной поверхности образца показала, что они состоят из несквозных клиновидных доменов с заряженными стенками. Несмотря на то, что заряженные доменные стенки значительно увеличивают деполяризующую энергию, полученная метастабильная структура оставалась неизменной в течение нескольких месяцев.

Увеличение амплитуды импульсов поля приводило не только к ускорению переключения, но и к уменьшению концентрации нанодоменов в ансамбле и значительному увеличению «шероховатости» доменной границы от 20 нм для 340 В/мм к 100 нм для 680 В/мм (Рис. 13 и Рис.14). Кроме того, с увеличением поля форма ансамблей приближалась к круглой, что свидетельствует о преобладании изотропного роста. Наблюдаемые эффекты вызваны неэффективным экранированием деполяризующих полей при уменьшении времени переключения, что приводит к торможению движения доменной стенки и формированию изолированных нанодоменов впереди движущейся стенки [5].

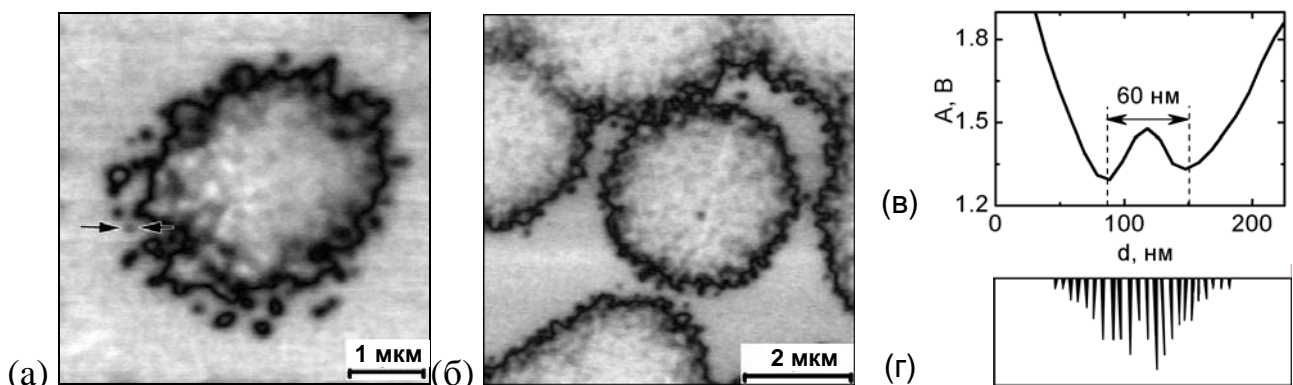


Рис. 14. (а, б) СМПО изображения доменной структуры, сформированной в SBN61:0,009Ce прямоугольным импульсом поля: амплитуда 680 В/мм, длительность 4,5 мс. Сигнал – амплитуда. (в) Профиль домена, отмеченного на (а). (г) Схема поперечного сечения доменной структуры.

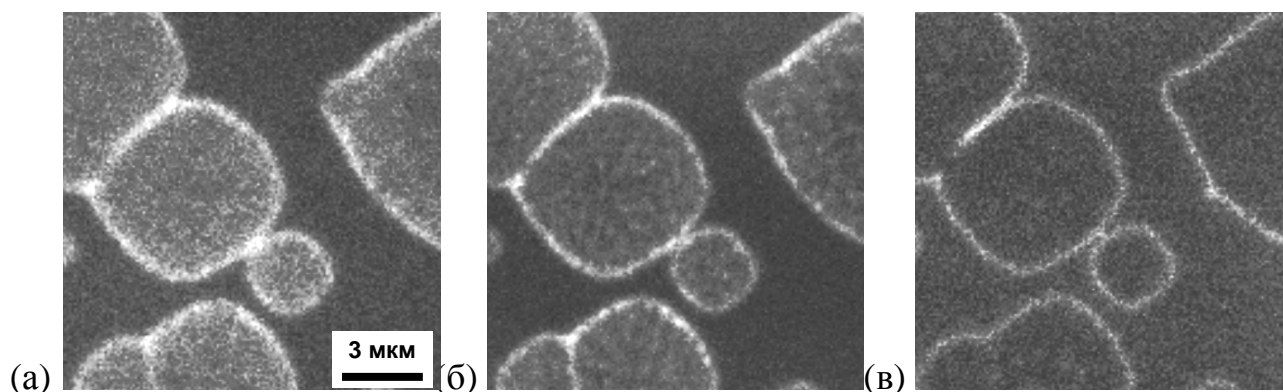


Рис. 15. СЛКМ-КР визуализация доменной структуры, сформированной в монокристалле SBN61:0,009Ce прямоугольным импульсом поля амплитудой 340 В/мм, длительностью 300 мс на глубине (а) 2,5 мкм; (б) 5,1 мкм; (в) 15,2 мкм от поверхности.

Слияние изолированных нанодоменов с движущейся доменной стенкой, как и стохастическое зародышеобразование, приводит к изотропному росту домена.

#### **Исследование ансамблей нанодоменов в объеме монокристалла**

Метод СЛКМ-КР использовался для визуализации доменной структуры в SBN на разной глубине от поверхности (Рис. 15). Наблюдение контраста всей площади переключенных ансамблей, а не только доменных стенок, как в ниобате лития [7], обусловлено большой концентрацией доменных стенок в ансамбле. С увеличением глубины, контраст между ансамблем нанодоменов и не переключенной областью постепенно исчезает, и остается только контраст границы ансамбля.

Измерения показали, что длина изолированных клиновидных доменов достигает 15 мкм, причем уменьшение концентрации доменных стенок с увеличением глубины свидетельствует о неоднородной длине доменов (схема на Рис. 14 г). Контраст, наблюдаемый на краю ансамбля, обусловлен краевыми эффектами в распределении суммарного поля, созданного всеми нанодоменами ансамбля.

#### **Исследование кинетики доменной структуры при приложении поля**

Была продемонстрирована возможность оптической визуализации кинетики доменной структуры непосредственно во время переключения поляризации в монокристаллах SBN, находящихся в сегнетоэлектрической фазе. Типичные мгновенные изображения доменной структуры и форма тока при переключении импульсом поля прямоугольной формы из монодоменного состояния, созданного предыдущим импульсом, показаны на Рис. 16 и 19. При переключении поляризации появляются изолированные оптически неоднородные области, при слиянии которых формируются лабиринтовые структуры. С помощью СМПО было показано, что оптически неоднородные области образуются в результате образования, роста и слияния доменов субмикронных размеров. Наблюдаемый контраст вызван изменением показателя преломления за счет электрооптического эффекта, под действием полей, создаваемых заряженными доменными стенками.

Последующее переключение приводит к исчезновению лабиринтовых структур и формированию оптически однородных макрообластей, подобных исходному состоянию. Оптические неоднородности исчезают за счет уменьшения концентрации заряженных доменных стенок при укрупнении доменов. При длительности импульса, достаточной для полного переключения поляризации в приповерхностном слое, можно получить монодоменное состояние, при котором не наблюдается оптического контраста. При приложении более короткого импульса возникает

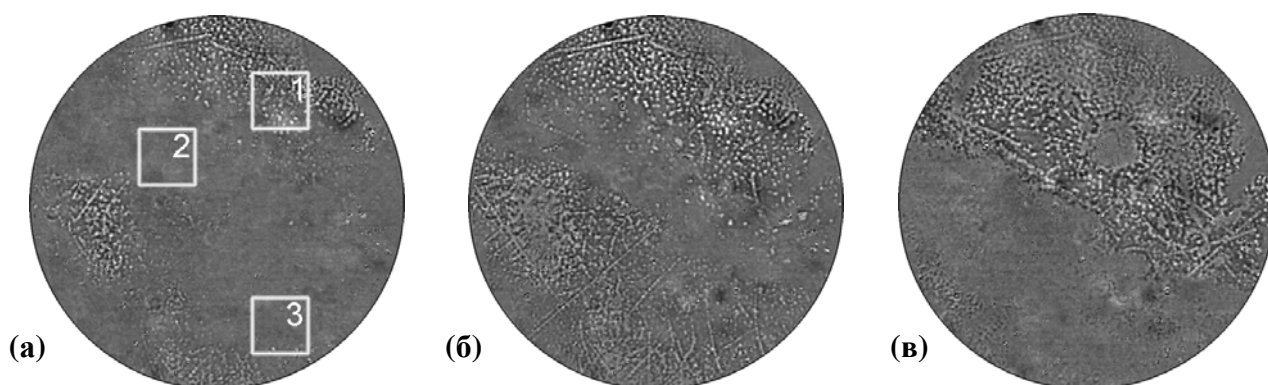


Рис. 16. Изображения доменной структуры при воздействии прямоугольного импульса поля в моменты времени: (а) 0,35 с (б) 0,70 с; (в) 1,13 с. Диаметр области 1,07 мм. На (а) обозначены области, в которых проводилась статистическая обработка. Амплитуда поля 330 В/мм. SBN61:0,22Ce.

стабильное полидоменное состояние, которое было визуализировано с высоким пространственным разрешением с помощью СМПО и СЛКМ-КР (Рис. 13, 14, 15).

Анализ последовательности мгновенных изображений доменной структуры позволил выделить основные стадии процесса переключения поляризации.

**Первая стадия - образование и рост изолированных доменов**, на которой можно выделить области с *детерминированным* и *стохастическим* механизмами переключения поляризации (Рис. 17). При детерминированном переключении (Рис. 17 а) зародышеобразование и быстрое слияние изолированных доменов происходит в областях с дефектами поверхности. Стохастическое переключение (Рис. 17 б, в) характеризуется случайным распределением центров образования доменов, коррелированным зародышеобразованием и формированием связной лабиринтовой структуры в результате взаимодействия изолированных доменов. При стохастическом переключении реализуются  $\alpha$ - и  $\beta$ -модели процесса [20].

$\alpha$ -модель характеризуется увеличением концентрации изолированных доменов, размер которых изменяется от 6 мкм до 15 мкм (Рис. 17 б). Была выявлена линейная зависимость концентрации доменов от времени  $n(t)$  и определена полевая зависимость скорости зародышеобразования  $dn/dt(t)$  (Рис. 18 а) для SBN61 и двух областей SBN61:0,009Ce. Показано, что  $dn/dt(t)$  не зависит от легирования и определяется пространственной неоднородностью образца.

$\beta$ -модель характеризуется тем, что все домены появляются в начале переключения поляризации и растут с постоянной скоростью (Рис. 17 в). Полевая зависимость скорости увеличения диаметра изолированного домена (Рис. 18 б) подчиня-

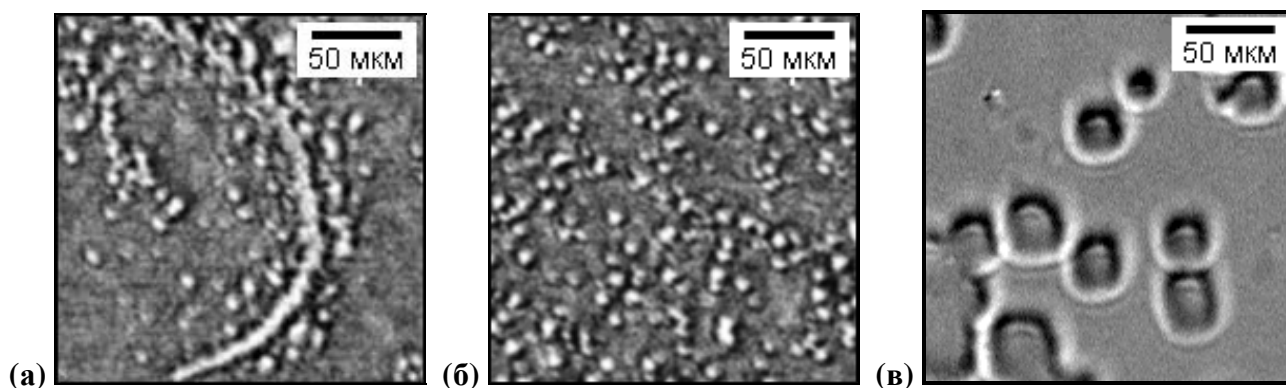


Рис. 17. Примеры детерминированного (а) и стохастического (б, в) механизмов переключения поляризации. (б)  $\alpha$ -модель (в)  $\beta$ -модель. Мгновенные изображения доменной структуры при воздействии прямоугольного импульса поля. Амплитуда поля 310 В/мм. (а, б) SBN61, (в) SBN61:0,009Ce.

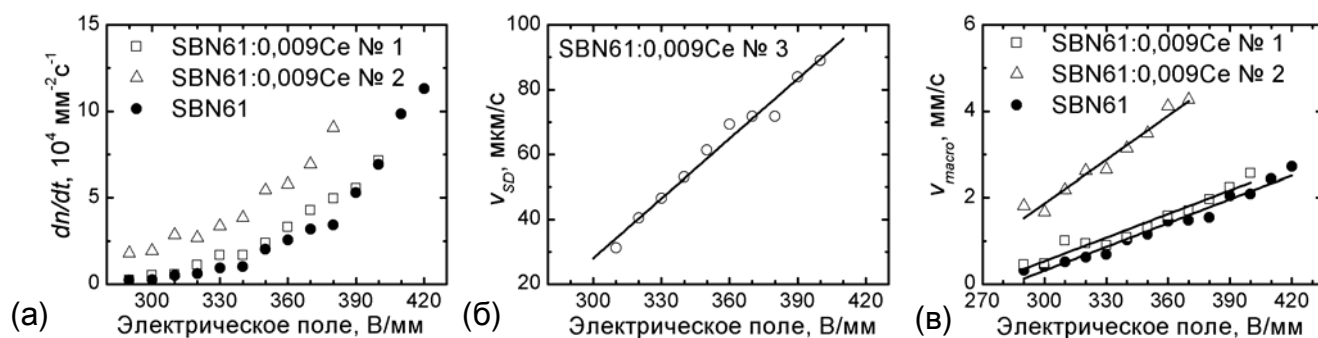


Рис. 18. Полевые зависимости скорости: (а) зародышеобразования, (б) роста изолированного домена, (в) роста суммарной площади макродоменов.

ется линейному закону:  $v(E) = \mu(E - E_{th})$ , где  $\mu$  - подвижность, а  $E_{th}$  - пороговое поле. Значения  $\mu$  и  $E_{th}$  для роста изолированного домена приведены в Таблице 4.

**Вторая стадия – слияние растущих доменов** качественно различается для  $\alpha$ - и  $\beta$ -моделей. Для  $\alpha$ -модели при росте и увеличении концентрации изолированных доменов образуется лабиринтовая доменная структура (Рис. 16 б), а для  $\beta$ -модели изолированные домены сливаются без сохранения формы (Рис. 17 в).

**Третья стадия – рост макроскопических доменных структур** («макродоменов»). Переключение завершается линейным ростом площади, занимаемой макродоменами, со скоростью, значительно превышающей скорость роста изолированных доменов. Измерение полевой зависимости средней скорости роста макродоменов позволило определить подвижности и пороговые поля (Рис. 18 в). Показано, что скорость роста макродоменов в большей степени определяется пространственной неоднородностью материала, чем легированием. Пороговые поля для роста изолированного домена и макродоменов близки по величине, а подвижность макродоменов в 30-50 раз превышает подвижность изолированных доменов.

Таблица 4. Подвижности и пороговые поля роста изолированного домена и макродоменов.

	Макродомены			Изолированный домен
Кристалл	SBN61	SBN61:0,009Ce №1	SBN61:0,009Ce №2	SBN61:0,009Ce №3
$\mu$ , мкм/(В·с)	18	18	34	0,62
$E_{th}$ , В/мм	283	271	244	255

**«Оптические токи переключения».** Для количественного анализа процесса переключения поляризации была проведена статистическая обработка серии мгновенных оптических изображений области переключения.

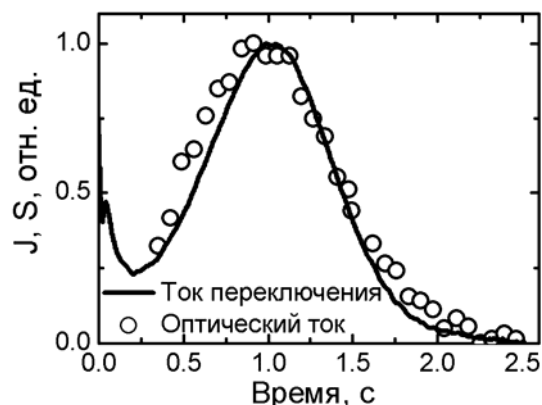


Рис. 19. Относительное изменение тока переключения (линия) и оптического тока (точки) при воздействии прямоугольного импульса поля 330 В/мм в SBN61:0,22Ce.

Для выделения вклада переключаемых областей использовались гистограммы интенсивности. Для исходного оптически однородного изображения гистограмма узкая и аппроксимировалась функцией распределения Гаусса. Появление при переключении светлых и темных областей приводило к значительному уширению гистограммы. Вклад этих областей

использовался для измерения оптического тока переключения.

Совпадение относительных изменений зависимостей от времени оптического тока  $S(t)$  и

тока переключения  $J(t)$  (Рис. 19) показало, что контрастные области соответствуют доменным стенкам, концентрация которых при постоянной скорости движения пропорциональна величине тока переключения.

Для количественного описания процесса переключения  $S(t)$  и  $J(t)$  аппроксимировались модифицированной формулой Колмогорова-Аврами, предложенной для описания переключения поляризации в ограниченном объеме [20]. Предполагалось, что наблюдаемая эволюция доменной структуры соответствует  $\alpha$ -модели, и выполняется следующая зависимость доли переключенного объема от времени:

$$Q(t) = 1 - \exp [ - ((t - \Delta t)/t_0)^3 (1 - (t - \Delta t)/t_m)], \quad (1)$$

где  $t_0$  – константа, связанная со временем переключения,  $t_m$  – константа, характеризующая взаимодействие растущих областей с границами объема,  $\Delta t$  – время начала переключения.

Для оптического тока:  $S(t) = dQ(t)/dt$ , а для  $J(t)$  дополнительно учитывался вклад тока зарядки конденсатора [6]:  $J(t) = dQ(t)/dt + J_0 \exp(-t/t_1)$ , где  $t_1$  – постоянная времени,  $J_0$  – амплитуда тока зарядки.

Значения констант, полученные в результате аппроксимации  $J(t)$  и  $S(t)$  для SBN61:0,22Ce (Табл. 5) совпадают, следовательно, измерения оптического тока могут быть использованы для изучения кинетики переключения поляризации.

Вместе с тем, локальное измерение оптического тока позволило изучить пространственную однородность процесса переключения. Были проанализированы последовательности из мгновенных изображений для 50 фрагментов площадью  $150 \times 150 \text{ мкм}^2$  в SBN61:0,22Ce. Локальный оптический ток  $S(t)$  для трех фрагментов, выделенных на Рис. 16 б, показан на Рис. 20 а.

Аппроксимация  $S(t)$  формулой (1) позволила получить локальные значения констант  $t_0$  и  $t_m$ , для того, чтобы количественно характеризовать пространственную однородность переключения и определить время начала переключения в заданном фрагменте. Видно, что начало переключения существенно неоднородно по

**Таблица 5. Результаты аппроксимации тока переключения и оптического тока для SBN61:0,22Ce, приведенных на Рис.19.**

Константы	Прямое переключение		Обратное переключение	
	$J(t)$	$S(t)$	$J(t)$	$S(t)$
$t_0$ , с	1,05	1,07	0,67	0,69
$t_m$ , с	10	5,3	2,53	2,77
$\Delta t$ , с	0,003	-0,03	-0,11	-0,11

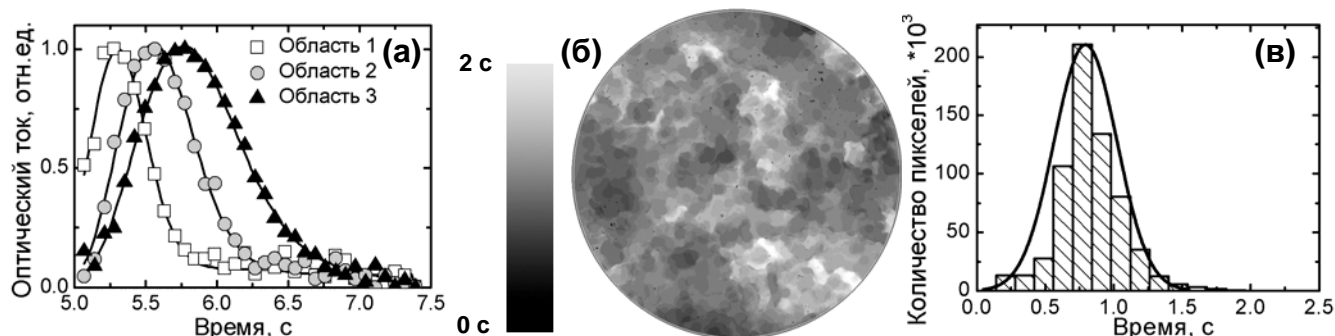


Рис. 20. (а) Аппроксимация локального оптического тока для фрагментов 1–3 (Рис. 16 б). (б) Пространственное распределение и (в) гистограмма распределения времен локального переключения, аппроксимированная функцией Гаусса. Амплитуда поля 330 В/мм. SBN:0,22Ce.



переключенной площади. Пространственное распределение и гистограмма времен локального переключения для всей переключаемой области, представлены на Рис. 20 б, в. Время локального переключения определялось как интервал времени между началом и окончанием переключения в заданной точке, что соответствовало времени существования оптического контраста в этой точке. Среднее время локального переключения составило около 0,75 с.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

В результате проведенного исследования диэлектрических свойств и переключения поляризации, а также эволюции микро- и нанодоменной структуры в монокристаллах релаксорных сегнетоэлектриков ниобата бария-стронция и цинко-ниобата свинца были получены следующие основные результаты:

1. Предложены и апробированы оригинальные методы определения диапазона существования релаксорной фазы в SBN путем анализа температурного гистерезиса, температурной зависимости диэлектрического вклада доменных стенок и частотной дисперсии диэлектрической проницаемости.
2. Впервые экспериментально изучено влияние неполярных включений на форму тока переключения и петли гистерезиса в температурном диапазоне существования релаксорной фазы для SBN и PZN:PT.
3. С помощью компьютерного моделирования подтвержден механизм формирования двойной петли гистерезиса за счет деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами, локализованными на фазовых границах.
4. Определены фрактальная размерность ( $D = 2,32 - 2,48$ ) и характерный период (от 100 до 200 нм) самоподобной нанодоменной структуры, формирующейся в SBN после термической деполяризации.
5. Использование оптических методов для изучения переключения поляризации в SBN в сегнетоэлектрической фазе позволило выделить основные стадии эволюции доменной структуры: 1) образование и рост изолированных доменов, 2) слияние растущих доменов, и 3) рост макроскопических доменных структур.
6. Измерена пространственная неоднородность переключения с использованием оригинального анализа локальных изменений оптического контраста, вызванных изменениями коэффициента преломления под действием поля, создаваемого доменами с заряженными стенками.
7. Впервые методами визуализации доменов с высоким разрешением показано, что при переключении из монокристаллического состояния в SBN формируются и растут ансамбли изолированных клиновидных нанодоменов.

## ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, Сегнетоэлектрические свойства твердых растворов стannата бария в титанате бария, ЖТФ 24(8), 1375-1386, 1954.
2. G.A. Samara, The relaxational properties of compositionally disordered  $ABO_3$  perovskites, J. Phys.: Condens. Matter. 15, R367–R411, 2003.

3. J.J. Romero, C. Arago, J.A. Gonzalo, et al., Sole spectral and thermal properties of quasiphase-matching second-harmonic-generation in  $\text{Nd}^{3+}:\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}(\text{NbO}_3)_2$  multi-self-frequency-converter nonlinear crystals, *J. Appl. Phys.* 93(5), 3111-3113, 2003.
4. T. Egami, S. Teslic, W. Dmowski, et al., Local atomic structure of relaxor ferroelectric solids determined by pulsed neutron and x-ray scattering, *Ferroelectrics* 199, 103-113, 1997.
5. V.Ya. Shur, Nano- and micro-domain engineering in normal and relaxor ferroelectrics, «Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. Synthesis, properties and applications» ed. by Z.-G. Ye., UK: Woodhead Publishing Ltd., 622-669, 2008.
6. W.J. Merz, Domain formation and domain wall motions in ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  single crystals, *Phys. Rev.* 95(3), 690-698, 1954.
7. П.С. Зеленовский, В.Я. Шур, Д.К. Кузнецов, и др., Визуализация нанодоменов в монокристаллах ниобата лития методом сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния, *ФТТ* 53(1), 106-109, 2011.
8. Т.Р. Волк, В.Ю. Салобутин, Л.И. Ивлева и др., Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция с примесями некоторых редкоземельных металлов, *ФТТ* 42(11), 2066-2073, 2000.
9. Ю.С. Кузьминов, Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. – М.: Наука, 1982. – 400с.
10. K. Terabe, S. Takekawa, M. Nakamura, et al., Imaging and engineering the nanoscale-domain structure of a  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  crystal using a scanning force microscope, *Appl. Phys. Lett.* 81(11), 2044-2046, 2002.
11. J. Dec, V.V. Shvartsman, W. Kleemann, Domain-like precursor clusters in the paraelectric phase of the uniaxial relaxor  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , *Appl. Phys. Lett.* 89, 212901, 2006.
12. W.S. Chang, L.C. Lim, F.-T. Wang, et al., Phase transformations in unpoled bulk  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 8\%\text{PbTiO}_3$  single crystals revealed by the fracturing technique, *J. Appl. Phys.* 103, 074110, 2008.
13. L.C. Lim, W.S. Chang, K.K. Rajan, et al., Phase transformations in annealed PZN-4.5%PT single crystals, *J. Appl. Phys.* 103, 084122, 2008.
14. P.V. Lambeck, G.H. Jonker, The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites, *J. Phys. Chem. Solids* 47(5), 453-461, 1986.
15. В.Я. Шур, Г.Г. Ломакин, Е.Л. Румянцев, и др. Переключение поляризации в гетерофазных структурах: релаксорная PLZT керамика, *ФТТ* 47(7), 1293-1297, 2005.
16. А.В. Турик, Экспериментальное исследование статистического распределения доменов в сегнетоэлектрике, *ФТТ* 5(10), 2922-2925, 1963.
17. Е. Федер, Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 254 с.
18. L. Tian, D.A. Scrymgeour, V. Gopalan, Real-time study of domain dynamics in ferroelectric  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , *J. Appl. Phys.* 97, 114111, 2005.
19. R.C. Miller, A. Savage, Further experiments on the sidewise motion of  $180^\circ$  domain walls in  $\text{BaTiO}_3$ , *Phys. Rev.* 115(5), 1176-1180, 1959.

20. V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, S.D. Makarov, Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics, J. Appl. Phys. 84(1), 445-451, 1998.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ:

1. V.Ya. Shur, D.V. Pelegov, **V.A. Shikhova**, D.K. Kuznetsov, E.V. Nikolaeva, E.L. Rumyantsev, O.V. Yakutova, T. Granzow, Study of Domain Structure Kinetics in SBN Crystals Using Optical Methods, Ferroelectrics 374, 177-184, 2008.
2. В.Я. Шур, Д.В. Пелегов, **В.А. Шихова**, Д.К. Кузнецов, Е.В. Николаева, Е.Л. Румянцев, О.В. Якутова, Т. Granzow, Исследование эволюции доменной структуры в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{:Ce}$ , ФТТ 52(2), 323-328, 2010.
3. **V.A. Shikhova**, V.Ya. Shur, D.V. Pelegov, E.L. Rumyantsev, O.V. Yakutova, Polarization Reversal in Relaxor PZN-PT Single Crystals, Ferroelectrics 398, 115-126, 2010.
4. В.Я. Шур, **В.А. Шихова**, Д.В. Пелегов, А.В. Иевлев, Л.И. Ивлева, Формирование ансамблей нанодоменов при переключении поляризации в монокристаллах  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{:Ce}$ , ФТТ 53 (11), 2195-2199, 2011.

Подписано в печать

Формат 60×84/16

Бумага офсетная. Усл. печ.л. 1,5.

Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии ИПЦ «Издательство УрФУ»

620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4